



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 112**

51 Int. Cl.:

C07C 51/41 (2006.01)

C07C 53/06 (2006.01)

C07C 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06742766 .6**

96 Fecha de presentación : **02.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1879844**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

54 Título: **Fabricado de diformiato de sodio.**

30 Prioridad: **04.05.2005 DE 10 2005 020 890**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.06.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Hauk, Alexander;**
Laux, Gerhard;
Heilek, Jörg;
Rieck, Daniela;
Lenz, Robert y
Gropp, Stefan

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 362 112 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fabricación de diformiato de sodio

La presente invención comprende un procedimiento para la obtención de preparación sólida de diformiato de sodio con una proporción elevada de ácido fórmico.

5 Descripción

Los formiatos con ácido fórmico poseen un efecto antimicrobico y se utilizan, por ejemplo, para la conservación así como la acidificación de sustancias vegetales y animales, por ejemplo, de hierba, productos agropecuarios o carne, para el tratamiento de desechos biodegradables o como aditivo para la alimentación animal.

10 En el sector de la alimentación animal en general se utilizan, como compuestos de sodio, o bien mezclas de diformiato de sodio con formiato de hidrógeno de trisodio o este último solo, véase, por ejemplo, las memorias WO 96/35337 y WO 04/57977. En la memoria WO 96/35337 se informa, además, de la implementación de diformiato de sodio, sin embargo, no se hace referencia concreta a su fabricación.

15 En general, para la utilización de formiatos de hidrógeno es deseable una cantidad lo más elevada posible de aniones de formiato a modo de componente activo. Desde el punto de vista económico es especialmente ventajoso si dicha cantidad elevada de aniones de formiato van acompañados de una cantidad lo más elevada posible de ácido fórmico, ya que de éstos brindan al mismo tiempo el efecto acidificante. Desde estos puntos de vista, la utilización de formiato de sodio con ácido fórmico es especialmente adecuada, ya que en comparación con tetraformiato de hidrógeno de trisodio así como con el formiato de potasio con ácido fórmico presentan una proporción teórica mayor tanto de aniones de formiato como así también de ácido fórmico. Ambos valores son algo
20 más favorables eb ek diformiato de amonio, poer en este caso se trata de un compuesto muy inestable.

25 Ya son conocidos hace tiempo formiatos con ácido fórmico en forma sólida y su fabricación, por ejemplo, por Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (Manual de Gmelin de la química inorgánica), 8ª edición, número 21, páginas 816 a 819, Verlag Chemie GmbH, Berlín 1928 y número, páginas 919 a 921, Verlag Chemie GmbH, Berlín 1937. En estos casos se propone la obtención de formiatos ácidos, diformaito de potasio y diformiato de sodio a través de la disolución de formiato de potasio o de sodio en ácido fórmico y una posterior refrigeración. Además del diformiato de sodio existe la forma más estable cristalizada, tetraformiato de hidrógeno de trisodio. Pero hay que tener en cuenta que especialmente el diformiato de sodio en su forma cristalina y seca es de difícil acceso y además, muy inestable. Las indicaciones en el manual de Gmelin sólo indican que los productos descritos no son diformiato de sodio puro.

30 La patente alemana DE 424017 (del 14/01/1926) presenta la fabricación de formiatos de sodio con ácido fórmico con diferentes grados de acidez, agregando formiato de sodio a un ácido fórmico acuoso. Los cristales obtenidos se obtienen a través de la refrigeración de la solución a temperatura ambiente. Dependiendo de la proporción de agua del ácido fórmico, también se debería poder obtener diformiato de sodio además de formiato de hidrógeno de trisodio y las mezclas de formiato de hidrógeno de trisodio con diformiato de sodio. Este último se debería poder
35 obtener según el procedimiento de la memoria DE 424017, si el ácido fórmico utilizado presenta una proporción de ácido fórmico de más del 50 %, por ejemplo, 80 %, como en el ejemplo 2. Algunos intentos del inventor, sin embargo, demostraron que las condiciones indicadas el la memoria DE 424017 no permiten la obtención de diformiato de sodio en forma pura y cristalina. En dicho modo de proceder se obtiene más bien una mezcla de formiato de hidrógeno de trisodio, cuya proporción de ácido fórmico se encuentra notablemente por debajo de del valor teórico esperable para diformiato de sodio puro de 40,36 % en peso, en relación al peso total del producto seco.

45 La memoria EP 824 511 describe un procedimiento para la obtención de productos que contienen disales de ácido fórmico. En este caso se mezclan determinados formiatos alcalinos o de amonio, los hidróxidos o (bi)carbonatos o amoniaco a entre 40 °C y 100 °C con ácido fórmico, que presenta una proporción de, al menos, 50 %. La mezcla posteriormente se refrigera y las disales se obtienen por filtración. Aunque la fabricación del formiato de potasio con ácido fórmico así como las mezclas de formiato de sodio con ácido fórmico con tetraformiato de hidrógeno de trisodio se muestran como ejemplo, no se describe la fabricación de diformiato de sodio sólido puro. Los límites de temperatura y concentración indicados para el procedimiento, para las soluciones (acuosas) formiato de sodio o de potasio por utilizar sólo permiten la obtención de formiato de potasio, ya que las soluciones (acuosas) no se pueden
50 obtener en las concentraciones indicadas a partir de formiato de sodio a causa de el límite de solubilidad más reducido respecto del formiato de potasio. Correspondientemente, se obtiene formiato de potasio, pero el diformiato de sodio se encuentra exclusivamente en la mezcla con el tetraformiato de hidrógeno de trisodio.

La memoria EP 0 824 511 B1 describe además un procedimiento en el cual la lejía madre obtenida tras la cristalización se neutraliza completamente (pH = 9 a 10) y se reduce por evaporación hasta alcanzar una proporción

de formiato de 70 a 80 % y en el caso de la solución de formiato se la reconduce a la solución inicial utilizada para la cristalización. Para poder realizar el procedimiento de obtención de formiato de potasio, descrito a modo de ejemplo a partir de la obtención de formiato de potasio, en la memoria EP 0 824 511 B1, la solución de formiato de sodio por evaporar debería poder manipularse a temperaturas comparativamente elevadas. Por ejemplo, una solución de formiato de sodio al 70 % en peso sólo se puede obtener a una temperatura de aproximadamente 135 °C, y una solución de formiato de sodio al 80 % en peso, sólo a una temperatura de 180 °C. Dichas temperaturas requieren de un elevado esfuerzo durante el templado de los equipos utilizados, por ejemplo, las tuberías y las válvulas. Si tras la evaporación se reduce a una solución de formiato de sodio al 80 % en peso y, por ejemplo, se mezcla con una solución al 85 % en peso de ácido fórmico, la solución resultante sólo puede ser cristalizada con un costo elevado debido a su elevada concentración de agua. La temperatura de cristalización de una solución de ese tipo se halla por debajo de los 20 °C, de modo que en general es necesario un suplemento de refrigeración que implica un costo energético y de inversión. Además, en la neutralización de toda la lejía madre acorde al procedimiento descrito en la memoria EP 0 824 511 B1 se obtiene demasiado formiato de sodio, de modo que teniendo en cuenta el balance general, se debe eliminar una proporción excedente. Esto tampoco se puede evitar con la utilización de una mayor concentración de la solución de ácido fórmico.

La patente alemana anterior, DE 102005017089.7 describe por primera vez un procedimiento para la obtención de diformiato de sodio sólido con una proporción de ácido fórmico de, al menos, 35 % en peso en forma pura, estable y seca.

Una estabilidad suficiente de formiato de sodio con ácido fórmico en forma sólida es muy significativa en cuanto a la manipulación y el almacenamiento, como así también a la fabricación. No es deseable, sobre todo, una liberación a gran escala del ácido fórmico, presente en el formiato de sodio con ácido fórmico, debido a su efecto corrosivo.

En el sector de la alimentación animal, el diformiato de sodio presenta la ventaja de que el oligoelemento sodio no debe ser agregado aisladamente, como es usual, en forma de NaCl, sino que ya representa en sí una fuente de sodio. Debido a la elevada cantidad de ácido fórmico presente en el diformiato de sodio, por ejemplo, en comparación con el tetraformiato de hidrógeno de trisodio, es limitada la proporción de iones de sodio. Es adecuada una cantidad reducida o limitada de cationes, por ejemplo, también de iones de potasio, ya que estos últimos provocan, sobre todo en los monogástricos y, especialmente en el caso de las aves, un incremento en la absorción de líquidos (aumento de la ingesta de líquidos) lo cual produce, a su vez, una dilución de los excrementos de los animales, es decir, se puede desarrollar un efecto diurético.

La presente invención tiene como objetivo presentar un procedimiento para la obtención de una preparación de diformiato de sodio sólida, que consista, esencialmente, en diformiato de sodio, que evite los problemas descritos del estado actual de la técnica. Se desea, sobre todo, posibilitar un retorno de la lejía madre al procedimiento de elaboración sin necesidad de excluir una proporción significativa de formiato de sodio. El procedimiento acorde a la invención debe posibilitar, además, la obtención de una preparación que presente una cantidad elevada de ácido fórmico y en la cual el diformiato de sodio se encuentre en un grado elevado de pureza así como en forma comparativamente estable y seca, de modo que el procedimiento pueda ser aplicado a una producción de escala industrial, especialmente, a temperaturas comparativamente bajas.

Este objeto se logra, sorprendentemente, gracias a la cristalización del compuesto deseado a partir de una mezcla de formiato de sodio con un excedente molar de más de una vez y media de ácido fórmico, manteniendo una proporción de ácido fórmico y agua de 1,1:1, la reconducción de una parte de la lejía madre directamente a la solución a cristalizar y la neutralización de la otra parte antes del retorno.

Un primer objeto de la presente invención es, por tanto, un procedimiento para la obtención de una preparación sólida de diformiato de sodio con una proporción de ácido fórmico de, al menos, 35 % en peso, en relación al peso total de la preparación de diformiato de sodio, en donde a una temperatura elevada se obtiene, a partir de formiato de sodio y, al menos, 74 % en peso de ácido fórmico, una solución acuosa con una proporción molar de HCOOH : HCOONa de más de 1,5 : 1 y una proporción molar de HCOOH : H₂O de, al menos 1,1 : 1, se lleva a cristalizar la solución acuosa y se separa la fase sólida de la lejía madre, en donde

(i) se utiliza una cantidad parcial (A) de la lejía madre durante la fabricación de la solución acuosa y

(ii) se mezcla una cantidad parcial (B) de la lejía madre con una base que contiene sodio, y la mezcla resultante, que contiene formiato de sodio, también se utiliza en la fabricación de la solución acuosa, eventualmente tras excluir una parte de la misma y, eventualmente, tras su concentración;

y en donde la suma de las cantidades parciales (A) y (B) de la lejía madre completan el 100% en peso.

Las materias primas implementadas en la presente invención, formiato de sodio y ácido fórmico, se pueden adquirir comercialmente y pueden utilizarse como tales sin tratamiento previo.

5 Acorde a la invención, se utiliza la lejía madre de la cristalización en la fabricación de la solución acuosa. En este caso, las cantidades parciales (A) y (B) de la lejía madre pueden ser las únicas fuentes de sodio utilizadas en el procedimiento acorde a la invención. Sin embargo, si no se cuenta (aún) con una lejía madre, como es el caso de la primera realización del procedimiento, entonces, se puede utilizar por ejemplo, al comienzo de un modo de funcionamiento continuo, por ejemplo, formiato de sodio técnico. También el formiato de sodio resultante como residuo en la fabricación de polioles es adecuado para la implementación en la presente invención. También es posible la obtención de formiato de sodio a utilizar, por ejemplo, por conversión de hidróxido de sodio, carbonato de sodio o carbonato de hidrógeno de sodio con ácido fórmico a través de la conversión de monóxido de carbono con hidróxido de sodio líquido o por conversión de metilformiato con hidróxido de sodio. En esta variante, se puede proceder, por ejemplo, disolviendo NaOH sólido o una solución acuosa concentrada del mismo, eventualmente, con refrigeración y/o mezclado, en ácido fórmico, preferentemente, concentrado. A su vez, la proporción de las materias primas puede seleccionarse directamente, de manera ventajosa, de modo que los componentes ácido fórmico, formiato de sodio y agua ya se encuentren en la mezcla resultante en las proporciones molares requeridas mencionadas anteriormente. De lo contrario, en general se requiere de una neutralización del ácido fórmico excedente y/o una reducción de la proporción de agua en la mezcla a través de procedimientos usuales, conocidos por el especialista, por ejemplo, evaporación, extracción, destilación y similares. En general, se utiliza un formiato de sodio cuya proporción de HCOONa es de, al menos, 97 % en peso en relación al peso total de la fuente utilizada de formiato de sodio. Preferentemente, se utiliza un formiato de sodio cuya proporción de iones de potasio es de menos de 0,1 % en peso y, especialmente, de menos de 0,05 % en peso, siempre en relación al peso total de la fuente utilizada de formiato de sodio. Tan pronto como, tras una primera etapa de cristalización (en adelante también denominado paso de cristalización) se cuenta con la lejía madre para su implementación en la obtención de la solución acuosa, la cantidad parcial (A) y la cantidad parcial neutralizada (B) de la lejía madre son, preferentemente, las únicas fuentes de formiato de sodio.

25 Acorde a la invención, se utiliza una solución acuosa de ácido fórmico con una proporción de ácido fórmico de, al menos, 74 % en peso, o un ácido fórmico concentrado. Por ácido fórmico concentrado el especialista entiende una solución de ácido fórmico con una proporción de ácido fórmico del 94 % en peso o más, es decir, con una cantidad de agua restante de menos de 6 % en peso, siempre en relación al peso total de la solución de ácido fórmico. Como ácido fórmico acuoso se entiende una solución de ácido fórmico en agua con una proporción de ácido fórmico de menos de 94 % en peso en relación al peso total de la solución acuosa de ácido fórmico. La solución acuosa de ácido fórmico utilizada presenta, preferentemente, una concentración de, al menos, 75 % en peso, preferentemente, al menos 80 % en peso y de modo especialmente preferido, al menos, 90 % en peso. Es especialmente preferido el uso de ácido fórmico concentrado con una proporción de ácido fórmico de, al menos, 94 % en peso. La concentración de ácido fórmico o de la solución de ácido fórmico no supera, preferentemente, el 99 % en peso y se halla, de modo especialmente preferido, en el rango de 80 a 99 % en peso, especialmente, en el rango de 94 a 98 % en peso.

Preferentemente, se utiliza ácido fórmico concentrado o acuoso en una cantidad de, al menos, 1,6 mol, especialmente, al menos, 1,8 mol y, especialmente, al menos, 2,0 mol de HCOOH por mol de HCOONa. Preferentemente, la proporción molar de HCOOH : HCOONa utilizada para la obtención de la solución acuosa se hallará en el rango de 1,6 : 1 a 3 : 1 y, especialmente, en el rango de 1,8 : 1 a 2,5 : 1 .

40 Preferentemente, la proporción molar de HCOOH : H₂O utilizada para la obtención de la solución acuosa será de, al menos, 1,5 : 1 y de modo preferido, de al menos, 1,8 : 1 y de modo especialmente preferido, se hallará en el rango de 1,5 : 1 a 10 : 1 y, especialmente, en el rango de 1,8 : 1 a 6,1 : 1 .

45 Acorde a la invención, la solución acuosa se obtiene a temperatura elevada. Por ello entendemos en general temperaturas de, al menos 30 °C, especialmente, al menos 40 °C y, especialmente, al menos 50 °C, en donde, en general, no se superan los 100 °C, especialmente, los 80 °C y, especialmente, los 70 °C. La obtención de una solución acuosa de ese tipo se puede llevar a cabo con procedimientos usuales, conocidos por el especialista, por ejemplo, mediante mezclado, agitado o disolución, a temperatura elevada, o con una utilización combinada de dichos métodos. El orden de utilización de las materias primas es de importancia secundaria. Esto vale tanto para la primera realización, en la que aún no se cuenta con una lejía madre para el retorno, como así también en el caso del retorno de los flujos parciales (A) y (B) de la lejía madre. De manera ventajosa, el mezclado se lleva a cabo de manera que se obtiene una mezcla líquida y homogénea de las materias primas en la proporción molar deseada. En el caso de que dicha mezcla líquida y homogénea no sea ya la solución acuosa, por ejemplo, porque no están disueltos completamente todos los componentes, se lleva a cabo el paso de la mezcla líquida y homogénea a la solución acuosa elevando la temperatura, preferentemente, bajo agitación.

55 Para la realización del procedimiento acorde a la invención en general se procede de manera tal que se dispone una solución acuosa o concentrada, preferentemente, concentrada, del ácido fórmico. A esta solución de ácido fórmico se le agrega el formiato de sodio en forma sólida o en forma de solución acuosa o de suspensión, eventualmente, junto con ácido fórmico adicional. Pero también es posible, de modo alternativo, agregar las sustancias de aplicación en orden inverso. Si en este último caso se utiliza formiato de sodio sólido, se lo dispone y, de manera ventajosa, primero se obtiene una mezcla que puede ser agitada o bombeada, agregando una parte del ácido fórmico a utilizar

o una parte de la cantidad parcial (A) de la lejía madre, a dicha mezcla se agrega luego la cantidad parcial restante de ácido fórmico.

5 La cantidad parcial (A) de la lejía madre del paso (i) se utiliza, preferentemente, como solución en una forma no preparada, para la obtención de la solución acuosa. Naturalmente, también se la puede almacenar temporalmente y utilizar cuando sea necesario, en un momento posterior, para la obtención de la solución acuosa. En este caso se utiliza la cantidad parcial (A) por ejemplo, como solución o suspensión, preferentemente, como solución.

10 La mezcla obtenida en el paso (ii), tras la neutralización de la cantidad parcial (B) de la lejía madre, en general se utiliza en la obtención de la solución acuosa como suspensión acuosa o como sustancia sólida. Eventualmente se eliminará por exclusión una parte de la mezcla antes de la utilización para la obtención de la solución acuosa. Antes de la aplicación la mezcla se reduce por evaporación, preferentemente, parcial o totalmente. La adición de la mezcla en la obtención de la solución acuosa puede ser, respectivamente, en porciones, por ejemplo, en 2, 3, 4 o más porciones individuales, agregadas a la mezcla de reacción a cierta distancia temporal entre sí, predeterminada, o en forma continua, es decir, a una velocidad constante, creciente o decreciente. Durante la adición en general se produce un incremento de temperatura, de modo que eventualmente se puede prescindir de un calentamiento adicional. Usualmente se regula la temperatura de la mezcla, por ejemplo adecuando la velocidad de adición y/o mediante enfriamiento o calentamiento de la mezcla y/o de la solución agregada, de modo que la mezcla mantenga una temperatura en el rango de 30 °C a 80 °C y, especialmente, de 40 °C a 70 °C. Preferentemente, la temperatura de la mezcla no supera los 65 °C. Es esencial para la invención que la cristalización se lleve a cabo a partir de una solución acuosa. Ésta puede estar provista de o ser provista con cristales semilla antes del inicio de la cristalización, como se detalla más adelante.

Durante la adición del formiato de sodio, es ventajoso mover la solución o suspensión, por ejemplo, agitada. El movimiento se continúa, tras la finalización de la adición, al menos, hasta obtener una solución acuosa, en general, hasta la finalización o la interrupción de la cristalización.

25 Acorde a la invención, la mezcla de las materias primas puede ser llevada a cabo en todos los equipos usuales a los fines de la generación de una mezcla líquida homogénea, como reactores, calderas, matraces, etc., especialmente, recipientes agitadores, sobre todo, aquellos con superficies internas termocambiadoras. Éstos son conocidos por el especialista. Para evitar los efectos de corrosión por ejemplo, en reactores o en calderas de acero, es ventajoso si las superficies y paredes que entran en contacto con el ácido fórmico son recubiertas con una capa de protección resistente al ácido, por ejemplo, de Teflon®, o se revisten con aceros de alta aleación, resistentes al ácido.

30 Posteriormente, la solución acuosa se lleva a la cristalización, preferentemente, continuando el mezclado. Esto se puede provocar, por ejemplo, mediante una evaporación parcial o, preferentemente, por refrigeración. Si la cristalización se provoca, o se induce o acelera mediante una evaporación controlada de la fase líquida, preferentemente, en vacío, se debe asegurar que las proporciones molares de los componentes en la solución se hallen en los rangos especificados anteriormente al comenzar la cristalización. Si la cristalización se provoca por refrigeración, ésta se lleva a cabo, preferentemente, de manera lenta, de manera ventajosa, en un periodo de tiempo de varias horas, por ejemplo, de hasta 12 h, especialmente, de 3 a 10 h y, especialmente, de 4 a 8 h. En este paso el diformiato de sodio se cristaliza completamente. Ha demostrado ser ventajoso si la refrigeración se lleva a cabo con una tasa de refrigeración en el rango de, aproximadamente, 2 a 20 K/h, por ejemplo, aproximadamente, 5 a 15 K/h. Para lograr una cristalización casi completa del compuesto que se desea obtener, es ventajoso refrigerar la solución acuosa en el periodo de tiempo mencionado a una temperatura de menos de 20 °C, por ejemplo, de aproximadamente 15 °C o menos de 10 °C o menos. En general no se alcanza una temperatura inferior a los 0 °C y, especialmente, a 5 °C.

45 Ha demostrado ser ventajoso que, tras el inicio de la formación de cristales sean disueltos los gérmenes de cristales, es decir, los pequeños cristales que se han formado al comienzo, mediante calentamiento, por ejemplo, a una temperatura de, como máximo, 65 °C, especialmente, en el rango de 25 °C a 50 °C y reiniciar el proceso de cristalización mediante una nueva refrigeración, eventualmente ralentizada. En el caso de esta nueva refrigeración, la tasa de velocidad usualmente se halla en el rango de, aproximadamente, 0,5 a 20 K/h, por ejemplo, en aproximadamente, 1 a 15 K/h, especialmente, en entre 2 y 15 K/h, sobre todo, en entre 5 a 10 K/h y, de modo preferido, en, como máximo, 25 K/h. La temperatura de cristalización se encuentra en los rangos indicados anteriormente.

55 Además, para la estimulación del procedimiento de cristalización, es decir, con el fin de la denominada "inoculación", puede ser ventajoso agregar a la solución acuosa cristales ya presentes, por ejemplo, cristales de diformiato de sodio ya obtenidos mediante el procedimiento acorde a la invención. Dichos cristales pueden ser agregados en forma seca o húmeda, suspendidos en una fase líquida, por ejemplo, acuosa o con ácido fórmico o en una combinación de dichas formas. En este caso se lleva a cabo la adición, en general, por encima de una temperatura que permita la formación de cristales, sin embargo, por debajo de una temperatura en la que se encuentra una solución homogénea. Por ello, la temperatura de la mezcla de reacción al agregar cristales en general no supera los 65 °C y, preferentemente, se hallará en el rango de entre 25 y 50 °C. El paso de cristalización puede, como descrito

anteriormente, llevarse a cabo con una tasa de refrigeración en el rango de, aproximadamente, 2 a 20 K/h, por ejemplo, aproximadamente, 5 a 15 K/h y, especialmente, de 5 a 10 K/h. La temperatura de cristalización se halla en los rangos mencionados anteriormente.

5 Tras la cristalización se separa el producto sólido obtenido de la lejía madre. La separación de la fase sólida de la lejía madre puede ser llevada a cabo a través de procedimientos usuales, conocidos por el especialista, por ejemplo, filtración o centrifugación, preferentemente, a través de centrifugación, especialmente, utilizando centrifugas de empuje o centrifugas continuas con rasqueta. La preparación de diformiato de sodio húmeda obtenida aún contiene, en general, cantidades reducidas de ácido fórmico, agua y/o formiato de sodio. La proporción de ácido fórmico en esta preparación de diformiato de sodio aún húmeda se encuentra, usualmente, en más de 40,3 % en peso y, especialmente, en el rango de 40,7 a 42,5 % en peso, en relación al peso total de la preparación húmeda.

15 El producto húmedo se seca posteriormente a través de un procedimiento usual de secado, por ejemplo, al vacío y/o bajo calentamiento moderado. Los secadores y los procedimientos de secado utilizables son conocidos por el especialista y están descritos, por ejemplo, en K. Kröll, Trockner und Trocknungsverfahren (Secadores y procedimientos de secado), 2ª edición, Ed. Springer, Berlin, 1978. Se pueden utilizar, sobre todo, por ejemplo, secadores de contacto, secadores de capa fluidizada, secadores por rociado y secadores por radiación. A su vez hay que tener en cuenta la volatilidad relativamente ligera del ácido fórmico contenido en el producto así como la limitada estabilidad de temperatura del producto. Durante el secado en general no se supera una temperatura del producto de 65 °C y, especialmente, de 50 °C. La proporción restante en el producto tras el secado (proporción de agua restante) en general no supera el 0,5 % en peso y, usualmente, se halla en el rango de, aproximadamente, 0,5 a 0,01 % en peso, preferentemente, a como máximo 0,3 % en peso, de modo preferido, como máximo, 0,2 % en peso y de modo especialmente preferido, como máximo, 0,1 % en peso en relación al peso total, determinada por titulaciones oxidimétrica según Karl Fischer (por ejemplo, descrita en Wiland, Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration (Determinación de agua por titulación oxidimétrica Karl Fischer), Darmstadt, GIT, 1985).

25 De aquí en adelante el término peso total de la preparación de diformiato de sodio se utilizará como sinónimo de la expresión peso total en seco. Como peso total en seco se debe entender entonces el peso de la preparación de diformiato de sodio obtenido mediante el secado del producto por debajo de su temperatura de descomposición, por ejemplo, por secado durante un periodo de tiempo de 1 h a una temperatura de 35 °C y a una presión de 50 mbar.

30 Para la realización del procedimiento acorde a la invención, es ventajoso obtener un rendimiento lo más elevado posible de la cristalización del diformiato de sodio, porque de esta manera se pueden minimizar los flujos internos de materia. De esta manera se puede reducir el costo de equipamiento, por ejemplo, dotando a los equipos utilizados de una dimensión menor.

35 La lejía madre separada tras la cristalización se divide, acorde a la invención, en dos cantidades parciales (A) y (B). La cantidad parcial (A) es reconducida al paso de cristalización junto con la solución de ácido fórmico y con la cantidad parcial (B) procesada acorde al paso (ii), eventualmente, tras un mezclado total o parcial de los flujos de materia mencionados. En este caso, las cantidades parciales (A) y (B) pueden ser almacenadas temporalmente en recipientes usuales, como tanques o calderas, con lo cual se puede controlar la dosificación acorde a la necesidad. La relación en peso de la cantidad parcial (A) respecto de la cantidad parcial (B) de la lejía madre se halla, preferentemente, en el rango de 20:1 a 1:10, con mayor preferencia, en el rango de 10:1 a 1:5, de modo especialmente preferido, en el rango de 8:1 a 1:2 y especialmente, sobre todo, en el rango de 5:1 a 1:1. A partir de la concentración molar correspondiente del ácido fórmico en las cantidades parciales (A) y (B) se pueden determinar los flujos de volumen a regular.

40 La cantidad parcial (B) se conduce a un paso de neutralización en la cual se lleva a cabo una neutralización parcial o completa. Las bases que contienen sodio adecuadas para ello son hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de hidrógeno de sodio, alcanolatos de sodio C₁-C₆, como metanolato de sodio, etanolato de sodio, propanolato de sodio, butanolato de sodio, pentanolato de sodio y hexanolato de sodio, y sus mezclas. Preferentemente, la base se selecciona entre hidróxido de sodio, carbonato de sodio y sus mezclas. Las bases pueden utilizarse, por ejemplo, en forma de una solución acuosa. Preferentemente, la cantidad parcial (B) se mezcla con la solución de hidróxido de sodio y/o carbonato de sodio, por ejemplo, una solución al 50 % en peso de hidróxido de sodio, una solución al 20 a 30 % en peso de carbonato de sodio o una mezcla. Preferentemente, la cantidad parcial (B) se neutraliza, esencialmente y de modo preferido, de manera completa. Una neutralización esencialmente de manera completa significa, en este caso, que la cantidad implementada de la base utilizada corresponde, al menos, al ácido fórmico presente en la cantidad de parcial (B) y por lo tanto es teóricamente suficiente para una neutralización completa.

55 De la mezcla que contiene formiato de sodio resultante tras la neutralización eventualmente se extrae una parte y se la excluye. Esto puede ser necesario para eliminar un excedente de formiato de sodio obtenido en la neutralización, teniendo en cuenta un balance general. Para el procedimiento acorde a la invención es preferible mantener lo más baja posible la proporción de formiato de sodio por excluir, para posibilitar una realización del procedimiento y un rendimiento del producto óptimos. En general la cantidad excluida es de, como máximo, 20 % en peso de la

mezcla que contiene formiato de sodio, especialmente, como máximo, 10 % en peso y sobre todo, como máximo, 5 % en peso, en relación al peso total de la mezcla. Preferentemente, se excluye sólo una parte tal de la mezcla que la cantidad de formiato de sodio contenida en la parte restante de la mezcla, junto con la cantidad de formiato de sodio contenida en la cantidad parcial (A) de la lejía madre conformen la cantidad total de formiato de sodio utilizada para la fabricación de la solución acuosa (es decir, no se requiere de la adición de formiato de sodio adicional).

La parte no extraída de la mezcla que contiene formiato de sodio obtenida durante la neutralización se conduce a un paso de concentración, preferentemente, un paso de evaporación. En él, se extrae una parte del agua contenida en la mezcla, preferentemente, por evaporación. La proporción del agua extraída depende de la forma en la que se desea reconducir el formiato de sodio contenido en la mezcla al paso de cristalización. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, en forma de solución, suspensión o como sustancia sólida. Preferentemente, el retorno se realiza en forma de suspensión bombeable o como sustancia sólida que eventualmente aún presenta proporciones de humedad restante. La mezcla que contiene formiato de sodio, extraída del paso de concentración y reconducida, presenta, en general, una proporción de formiato de sodio de, al menos, 50 % en peso, especialmente, al menos, 60 % en peso, especialmente, en el rango de 50 a 100 % en peso y de modo especialmente preferido, de 70 a 90 % en peso, siempre en relación con el peso total de la mezcla a retornar. La proporción de agua de la mezcla es de, preferentemente, como máximo, 25 % en peso y, de modo especialmente preferido, de, como máximo, 15 % en peso, respectivamente, en relación al peso total de la mezcla. La mezcla obtenida o procesada, que contiene formiato de sodio, se reconduce al paso de cristalización.

La reducción de la proporción de agua también puede realizarse mediante un segundo paso de cristalización, en el cual se obtiene una segunda fase sólida y una segunda lejía madre, y un segundo paso de concentración, en el cual se separa la segunda fase sólida de una segunda lejía madre. En este caso, la segunda fase sólida es el formiato de sodio. Sus condiciones de cristalización son conocidas por el especialista y están descritas, por ejemplo, en Zagidullin, S. K., et al., "Investigation of Supersaturations in the Sodium Formate - Water System to Optimize Crystallization" (Investigación de supersaturaciones en el sistema de formiato de sodio y agua para optimizar la cristalización), Russian Journal of Applied Chemistry (Revista rusa de química aplicada), vol. 69 (1996), 5, 669-672. Por ejemplo, se puede llevar a cabo una cristalización por evaporación o una cristalización por refrigeración mediante un enfriamiento de pared o por evaporación. Se debe tener en cuenta que, en el caso de temperaturas muy bajas, por ejemplo, de menos de 30 °C, o de menos de 20 °C, se pueden cristalizar las formas de hidratos del formiato de sodio que presenten más de una molécula de H₂O enlazada como agua de cristalización por cada unidad de formiato de sodio. En general esto es indeseado y por ello se debe evitar, especialmente, a través de la cristalización a temperaturas más elevadas.

La segunda fase sólida resultante puede presentar una proporción de agua más reducida de menos de 15 % en peso, especialmente, de menos de 10 % en peso y, especialmente, de menos de 5 % en peso. Una ventaja especial de esta proporción de agua reducida es que la cristalización del diformiato de sodio se puede llevar a cabo con proporciones reducidas de agua, por ejemplo, con menos del 10 % en peso, en relación a la solución acuosa que debe ser llevada a la cristalización. De esta manera se pueden lograr mayores temperaturas de cristalización así como un mayor rendimiento con una temperatura final fija.

El procedimiento acorde a la invención puede ser llevado a cabo de modo especialmente ventajoso si la cantidad molar de ácido fórmico presente en la cantidad parcial (B) corresponde aproximadamente a la cantidad molar de diformiato de sodio excluida con el flujo de producto (y, eventualmente, el formiato de sodio que pudiera estar adheridos al producto, especialmente, debido a los restos de humedad) o sólo es levemente superior, es decir, si existe una proporción molar de dichos componentes de, aproximadamente, 1:1. Ya que, en este caso, es posible, de manera sencilla, obtener todo el formiato de sodio a utilizar a través de los flujos de materia reconducidos sin que sea necesaria una exclusión de formiato de sodio excedente. En este caso, una parte del formiato de sodio es suministrada nuevamente al procedimiento a través de la reconducción a la lejía madre. La parte restante puede ser provocada completamente a través del retorno de la cantidad parcial (B) neutralizada o concentrada. Para la realización de dicha variante del procedimiento, en general se regula la proporción de la cantidad parcial (A) respecto de la cantidad parcial (B) de la lejía madre de modo que la relación molar de HCOOH en la cantidad parcial (B) de la lejía madre respecto de la cantidad total del diformiato de sodio presente en la fase sólida obtenida y el formiato de sodio, eventualmente presente, es de como máximo 1,2 : 1, preferentemente, de como máximo 1,1 : 1 y, especialmente, de, como máximo, 1,05 : 1.

En un modo de realización preferido se procede de modo tal que

a) se presenta un flujo (1) de ácido fórmico con una proporción de ácido fórmico de, al menos, 74 % en peso;

b) el flujo (1) del paso a) se conduce, junto con dos flujos que contienen el formiato de sodio (5a) y (10), a un paso de cristalización, en donde se obtiene, eventualmente, mediante incremento de temperatura, la solución acuosa que presenta una proporción molar de HCOOH : Na[HCOO] de más de 1,5 : 1 y una proporción molar de HCOOH : H₂O de, al menos 1,1 : 1;

c) en un paso de cristalización, la solución acuosa del paso b) se lleva a la cristalización, obteniendo de ese modo un flujo (3) que contiene la fase sólida y la lejía madre;

d) el flujo (3) del paso c) se conduce a un paso de separación en el cual se separa la fase sólida de la lejía madre, en donde se obtiene un flujo (4) que contiene el diformiato de sodio y un flujo (5) que contiene la lejía madre;

5 e) el flujo (5) del paso d) se separa en dos flujos parciales (5a) y (5b);

f) se reconduce el flujo (5a) del paso e) al paso b), como cantidad parcial (A);

g) el flujo (5b) del paso e) se conduce a un paso de neutralización, como cantidad parcial (B), junto con un flujo (6) que contiene una base con sodio, en donde se obtiene la mezcla que contiene formiato de sodio; y

10 h) la mezcla que contiene formiato de sodio, del paso g), se conduce, eventualmente, tras la extracción de una parte de la misma, en forma de flujo (7a), como flujo (7) a un paso de concentración, en el cual una parte del agua presente en el flujo (7) se extrae como flujo (9), asimismo, se obtiene el flujo (10) que contiene formiato de sodio, que se reconduce al paso b).

15 En la figura 2 adjunta se representa una representación esquemática correspondiente a un modo de realización preferido. El mezclado de los flujos (5a) y (10) con el flujo (1) en el paso b) puede llevarse a cabo antes o después del suministro del paso de cristalización, por ejemplo, antes del suministro, de modo que el flujo (1) sea conducido primero al flujo (10) y luego al flujo (5a). Naturalmente, también se pueden mezclar entre sí los flujos (5a) y (10) antes de la reunión con el flujo (1) o antes de conducirlos al paso de cristalización.

20 Usualmente, en dicho modo de realización, en el paso d), el flujo (5) contiene, esencialmente, ácido fórmico en el rango de 35 a 80 % en peso, de modo especialmente preferido, en el rango de 40 a 75 % en peso; formiato de sodio, en el rango de 20 a 45 % en peso, de modo especialmente preferido, en el rango de 20 a 40 % en peso; y agua en el rango de 0 a 30 % en peso, de modo especialmente preferido, en el rango de 5 a 25 % en peso, respectivamente, en relación al peso total del flujo (5). En el paso g) se utiliza como flujo (6), preferentemente, una solución acuosa que contiene hidróxido de sodio, carbonato de sodio y/o carbonato de hidrógeno de sodio. Se prefiere especialmente una sosa cáustica acuosa con una proporción de NaOH en el rango de 10 a 60 % en peso, y, especialmente, en el rango de 20 a 55 % en peso, en relación al peso total de la sosa cáustica acuosa. El flujo (10) del paso h) contiene usualmente, esencialmente, formiato de sodio en el rango de 50 a 100 % en peso, de modo preferido, en el rango de 55 a 95 % en peso y, especialmente, en el rango de 70 a 90 % en peso, y agua en el rango de 0 a 50 % en peso, de modo especialmente preferido, en el rango de 5 a 45 % en peso y, especialmente, en el rango de 10 a 30 % en peso, respectivamente, en relación al peso total del flujo (10).

30 La expresión "esencialmente" significa, en este caso, que no contiene proporciones significativas de otras sustancias en el flujo respectivo. Por ejemplo, en el flujo (5) pueden hallarse proporciones reducidas de cristales de diformiato de sodio, que no habían sido separadas en la separación de fase en la etapa de separación o que se han formado nuevamente tras la separación. En general, sin embargo, la proporción de otras sustancias en los flujos (5) y (10) no será de más de 5 % en peso y, especialmente, de más de 3 % en peso.

35 En otro modo de realización preferido, antes del retorno al paso b), el flujo (10) que contiene formiato de sodio, del paso h) es conducido a un segundo paso de cristalización y a un segundo paso de separación.

Individualmente, se procede de modo tal que

k) antes del retorno al paso b), el flujo (10) que contiene formiato de sodio, del paso h) se conduce a un segundo paso de cristalización en el que se lo cristaliza, obteniéndose una segunda fase sólida y una segunda lejía madre;

40 l) la segunda fase sólida y la segunda lejía madre obtenidas en el paso k) se conducen, en forma de un flujo (12) a un paso de separación, en el que la segunda fase sólida se separa de la segunda lejía madre, en donde se obtiene un flujo (13) que contiene la segunda lejía madre y un flujo (14) que contiene el formiato de sodio;

m) el flujo (14) que contiene el formiato de sodio, del paso l), se reconduce al paso b) y allí se utiliza como flujo (10); y

45 n) el flujo (13) que contiene la lejía madre, del paso l),

n1) se reconduce al paso h) y en él se conduce, junto con el flujo (7), al paso de concentración del paso h);

n2) se reconduce al paso k) y en él se conduce, junto con el flujo (10), al segundo paso de cristalización;

n3) se divide en los flujos parciales (13a) y (13b), el flujo parcial (13a) se reconduce al paso h) y allí se conduce, junto con el flujo (7) al paso de concentración del paso h) y el flujo parcial (13b) se reconduce al paso k) y allí se conduce, junto con el flujo (10) al segundo paso de cristalización; y/o

n4) se extrae parcialmente y se exclusa.

- 5 En las figuras 3, 4 y 5 adjuntas se puede observar una representación esquemática del procedimiento correspondiente a este modo de realización preferido.

Usualmente, en dicho modo de realización, el flujo (13) del paso l) que contiene la lejía madre contiene, esencialmente, agua en el rango de 20 a 16 % en peso, de modo preferido, en el rango de 25 a 55 % en peso y, especialmente, en el rango de 30 a 50 % en peso, y formiato de sodio en el rango de 40 a 80 % en peso, de modo especialmente preferido, en el rango de 45 a 75 % en peso y, especialmente, en el rango de 50 a 70 % en peso, respectivamente, en relación al peso total del flujo (13). El flujo (13) que contiene la lejía madre del paso l) se reconduce, preferentemente, o bien, acorde al paso n1), al paso h) o, acorde al paso n2), al paso k). En el paso h) el flujo reconducido (13) puede ser reunido con el flujo (7) obteniendo de ese modo un flujo (8); el flujo (8) se conduce luego al paso de concentración del paso h). Naturalmente, el flujo (7) y el flujo reconducido (13) también pueden ser retornados por separado al paso de concentración. En el paso k), el flujo reconducido (13) puede ser reunido con el flujo (10) obteniendo de ese modo un flujo (11); el flujo (11) se conduce luego al segundo paso de cristalización del paso k). Naturalmente, el flujo (10) y el flujo reconducido (13) también pueden ser retornados por separado al paso de cristalización. Eventualmente, se extrae parcialmente el flujo (13) del paso l), acorde al paso n4) y se lo exclusa dicho flujo parcial extraído. En este caso, en general la cantidad excluida es de, como máximo, 30 % en peso, especialmente, de, como máximo, 20 % y, sobre todo, como máximo, 10 % en peso en relación al peso total del flujo (13). En general, el flujo (13) que contiene la lejía madre, del paso l) sólo se exclusa parcialmente en tanto sea necesario, por ejemplo, para la regulación del balance de la materia, especialmente, de la proporción de agua. Preferentemente, en el paso n) no se extrae ninguna parte del flujo (13) acorde al paso n4). Usualmente, el flujo (14) que contiene formiato de sodio, del paso l) contiene esencialmente, formiato de sodio en el rango de 75 a 100 % en peso, de modo preferido, en el rango de 90 a 99 % en peso y, especialmente, en el rango de 95 a 98 % en peso, y agua en el rango de 0 a 25 % en peso, de modo especialmente preferido, en el rango de 1 a 10 % en peso y, especialmente, en el rango de 2 a 5 % en peso, respectivamente, en relación al peso total del flujo (14).

La expresión "esencialmente" significa, en este caso, que no contiene proporciones significativas de otras sustancias en el flujo respectivo. En general, sin embargo, la proporción de otras sustancias en los flujos (13) y (14) no será de más de 5 % en peso y, especialmente, de más de 3 % en peso.

El procedimiento acorde a la invención puede ser realizado de modo continuo, semicontinuo o discontinuo.

La preparación sólida de diformiato de sodio se obtiene, a través del procedimiento acorde a la invención, con un grado elevado de pureza y por ello, tras el secado presenta una proporción elevada de ácido fórmico, en general, al menos, 35 % en peso, a menudo, al menos, 36 % en peso, especialmente, al menos 37 % en peso, especialmente, al menos 38 % en peso, de modo especialmente preferido, al menos, 39 % en peso y de modo más preferido aún, al menos 40 % en peso, respectivamente, en relación al peso total de la preparación de diformiato de sodio. En general, la proporción de ácido fórmico en la preparación de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención no superará los 41 % en peso y, especialmente, los 40,5 % en peso, siempre en relación al peso total. La proporción se encuentra, especialmente, en el área de 38 a 41 % en peso, de modo especial, en el rango de 39 a 40,5 % en peso y de modo más especial, en el rango de 40 a 40,3 % en peso, respectivamente, en relación al peso total de la preparación de diformiato de sodio a obtener. La proporción de ácido fórmico en el producto seco puede ser determinada de manera usual, por ejemplo, por titulación del ácido fórmico con una base. Naturalmente, en el producto seco también se encuentra una proporción elevada de aniones de formiato.

La preparación de diformiato de sodio, obtenida acorde a la invención, habitualmente se obtiene en forma cristalina. Se presupone que la preparación corresponde, esencialmente o completamente a la fórmula $\text{HCOONa} \cdot \text{HCOOH}$ (diformiato de sodio), sin embargo, esto no debe entenderse como restricción de la invención. Para la invención es más esencial que la preparación contenga formiato de sodio y ácido fórmico en forma asociada, cristalina. La modificación cristalina del diformiato de sodio, obtenida acorde a la invención, se puede comprobar, por ejemplo, mediante dispersión de rayos X en ángulo amplio. Las modificaciones indeseadas, por ejemplo, tetraformiato de hidrógeno de trisodio, también pueden ser detectadas cualitativamente con el mismo método. La relación molar del componente formiato de sodio y ácido fórmico en la preparación se encuentra usualmente en el rango de 0,9 : 1 a 1,1 : 1, especialmente, en el rango de 0,95 : 1 a 1,05 : 1 y corresponde, especialmente, a, aproximadamente, 1 : 1. La proporción de diformiato de sodio en la preparación usualmente es de, al menos, 97 % en peso, especialmente, al menos 98 % en peso y, sobre todo, al menos, 99 % en peso, siempre en relación al peso total de la preparación. Como otro componente, la preparación puede contener, en general, hasta 1,5 % en peso de ácido fórmico, hasta 1,5 % en peso de formiato de sodio y/o hasta 0,5 % en peso de agua, respectivamente, en relación al peso total de la preparación, debido a restos de humedad o restos de humedad cristalizada. A aproximadamente 65 °C se puede observar un punto de conversión de fases, mediante la calorimetría diferencial dinámica (CDD). La preparación se

5 caracteriza por una higroscopicidad comparativamente reducida, especialmente, en comparación con tetraformiato de hidrógeno de trisodio. Además, la preparación de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención es lo suficientemente estable para garantizar una manipulación y un procesamiento (posterior) sin problemas. Además, la proporción de iones de potasio de la preparación obtenida en general es de, como máximo, 1000 ppm y, especialmente, como máximo, 500 ppm, siempre en relación al peso total. Debido a las condiciones de fabricación, la proporción de cloruros de la preparación obtenida de diformiato de sodio en general es de menos de 1500 ppm y, especialmente, de menos de 1000 ppm, siempre en relación al peso total.

10 El procedimiento acorde a la invención para la obtención de una preparación de diformiato de sodio sólida y seca en forma cristalina y estable posibilita un paso de las condiciones de fabricación a una escala industrial. Se caracteriza especialmente porque se realiza un proceso eficiente para la exclusión de agua. De esta manera se puede mantener reducida la proporción de agua de la solución acuosa a cristalizar, lo cual tiene las ventajas mencionadas anteriormente.

15 El producto sólido obtenido puede ser triturado antes y/o después del paso de secado mediante mortero, herramientas cortantes, prensas punzonadoras y molinos de cilindros, por ejemplo, mediante mezcladores y/o ser compactado, por ejemplo, mediante prensas o compactadoras. Los aparatos y métodos utilizados para dicha trituración son conocidos por el especialista.

20 Según la finalidad de aplicación deseada, la preparación de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención puede ser procesada posteriormente, se pueden obtener, sobre todo, polvos de determinado tamaño de partículas, las partículas obtenidas pueden ser revestidas con coberturas y/o se pueden obtener mezclas con otras sustancias adicionales. Como ejemplo de coberturas o de materiales de revestimiento mencionaremos los aceites como el aceite de soja, grasas y ácidos grasos, como ácido palmítico o ácido esteárico o coberturas poliméricas, por ejemplo, de polialquileno y sus derivados. Las sustancias adicionales usuales son, especialmente, disolventes, como ácido silícico, etc. Los procedimientos usuales para el revestimiento, así como las sustancias adicionales que se pueden utilizar, son conocidos por el especialista del área respectiva, véase, por ejemplo, DE 102 31 891 A1.

25 Acorde a la invención, la preparación de diformiato de sodio obtenida presenta una forma sólida, especialmente, como polvo de cristal o como granulado o producto compacto. Según los requerimientos técnicos, los polvos, granulados o productos compactos presentan un tamaño medio de partículas en el rango de 1 μm a 10000 μm , especialmente, de 10 μm a 5000 μm y, sobre todo, de 100 μm a 2500 μm .

30 La preparación sólida de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención o las formulaciones y compuestos que la contienen son adecuados para la utilización en alimentos para animales, especialmente, como aditivo al alimento para animales en forma de aditivos para alimentos (sustancias adicionales para alimento) y, especialmente, como aditivo de premezclas para alimentos para animales. Las premezclas son mezclas que en general contienen minerales, vitaminas, aminoácidos, oligoelementos así como, eventualmente, enzimas. Los alimentos para animales y los aditivos para dichos alimentos que contienen las preparaciones sólidas de diformiato de sodio obtenidas acorde a la invención son especialmente adecuadas para monogástricos como cerdos, especialmente, cochinitos, hembras para reproducción y cerdos cebados, así como para aves, especialmente, para gallinas broilers, gallinas ponedoras, pavo, patos, gansos, codornices, faisanes y avestruces.

40 Dependiendo de las demás sustancias o aditivos presentes en los alimentos o en los aditivos para alimentos, la cantidad de preparación sólida de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención presente en ellos puede variar ampliamente. Además, en el caso de aditivos para alimentos la proporción también varía en función del tipo de formulación, por ejemplo, de la adición de sustancias auxiliares, como descantes, de un eventual revestimiento y de los restos de humedad. Usualmente, la proporción de preparación de diformiato de sodio sólida, obtenida acorde a la invención se encuentra, por ejemplo, en el área de 0,1 a 99,51 % en peso, de modo especial, de 0,5 a 75 % en peso y sobre todo, de 1 a 50 % en peso, en relación al peso total en seco del aditivo para alimentos. La preparación sólida de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención también es adecuada para la utilización en una premezcla y puede ser utilizada en una cantidad usual, por ejemplo, mediante mezclado.

50 Especialmente en el caso de la implementación en alimento para animales y aditivos para alimentos para aves es ventajosa una proporción reducida de iones de potasio, ya que el potasio puede desarrollar en este caso un efecto diurético. La implementación de la preparación de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención para este fin es, con ello, una fuente ácida de sodio y de formiato, sin incrementar por ello necesariamente la proporción de iones de potasio. De esta manera, se puede formular un aditivo sólido para alimentos que contenga la preparación sólida de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención y que esté prácticamente libre de iones de potasio. En este caso, prácticamente libre de iones de potasio significa que la proporción de iones de calcio es de, como máximo, 1000 ppm y, especialmente, como máximo, 500 ppm, siempre en relación con el peso del aditivo para alimento.

55 El alimento para animales es compuesto de modo que se cubran de manera óptima todas las demandas de nutrientes para cada tipo de animal. En general, se seleccionan componentes vegetales como fuentes de proteínas crudas para los alimentos, como maíz, trigo o cebada molidos, porotos integrales de soja molidos, harina de soja,

5 harina de lino, harina de colza, alfalfa o arvejas molidas. Para garantizar una correspondiente proporción de energía del alimento, se agrega aceite de soja o grasas vegetales o animales. Dado que las fuentes de proteínas vegetales sólo presentan cantidades insuficientes de algunos aminoácidos esenciales, a menudo los alimentos son enriquecidos con aminoácidos. Se trata, en este caso, sobre todo de lisina y metionina. Para garantizar el suministro de sustancias minerales y de vitaminas se agregan asimismo dichos elementos. La cantidad y el tipo de minerales y vitaminas agregados depende de la especie animal y es conocida por el especialista (véase, por ejemplo, Jeroch et al., Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere (Alimentación de animales de uso) Ed. Ulmer, UTB). Para cubrir la demanda de nutrientes y de energía se pueden utilizar un único alimento que contenga todos los nutrientes en una proporción suficiente. Puede ser el único alimento de los animales. De modo alternativo, se puede agregar un suplemento alimentario a un alimento basado en cereales. En este caso se trata de mezclas de alimentos ricas en proteínas, minerales y vitaminas, que complementan el alimento.

15 La preparación sólida de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención es especialmente adecuada como un denominado acidificante. Por acidificantes se entienden las sustancias que reducen el valor del pH. La expresión comprende tanto sustancias que reducen el valor del pH en el sustrato (por ejemplo, los alimentos de animales), como así también aquellos que reducen el valor del pH en el tracto gastrointestinal del animal.

La preparación sólida de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención es especialmente adecuada como elemento con un efecto potenciador del rendimiento y/o del crecimiento. En un modo de realización preferido se utiliza la preparación sólida de diformiato de sodio como dicho elemento con un efecto potenciador del rendimiento y/o del crecimiento para monogástricos, especialmente, para cerdos y/o aves.

20 La preparación sólida de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención además es adecuada como conservante, sobre todo, como conservantes para forraje y/o alimento para animales.

La preparación sólida de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención puede utilizarse de manera ventajosa en los ensilados. Acelera la fermentación de ácidos lácticos o impide una posterior fermentación e inhibe el desarrollo de levaduras dañinas, de modo que puede ser utilizada como elementos de ensilado (sustancias auxiliares para el ensilado).

También es posible la utilización de la preparación sólida de diformiato de sodio obtenida acorde a la invención como abono.

Descripción de las figuras

30 En la figura 1 podemos observar una representación esquemática de una variante de procedimiento de la memoria EP 0 824 511 B1, en la cual la lejía madre es reconducida al paso de cristalización tras la neutralización completa. La figura 1 corresponde esencialmente a la figura 2 de la memoria EP 0 824 511 B1, sin embargo, esta última no muestra el flujo (7a) excluido. En esta variante de procedimiento, sólo puede obtenerse el diformiato de sodio si en la mezcla de reacción a partir de la cual se debe cristalizar el producto, se regulan las relaciones molares del ácido fórmico y el formiato de sodio o el agua con las indicaciones correspondientes para el procedimiento acorde a la invención.

40 Individualmente, en el procedimiento representado en la figura 1 se procede de manera que el ácido fórmico se presente como flujo (1) y se une a un flujo (10) que contiene formiato de sodio, obteniendo de esa manera un flujo (2) que representa la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se conduce como flujo (2) a un paso de cristalización y se somete a cristalización, obteniendo así una fase sólida y una lejía madre. La fase sólida y la lejía madre obtenidas se conducen, en forma de un flujo (3) a un paso de separación, en el que la fase sólida se separa de la lejía madre, en donde se obtiene un flujo (4) que contiene diformiato de sodio y un flujo (5) que contiene lejía madre; El flujo (5) se conduce con un flujo de sosa cáustica (6) a un paso de neutralización, en donde se obtiene una mezcla que contiene formiato de sodio. De esta mezcla se extrae una parte como flujo (7a). La parte restante se conduce como flujo (7) a un paso de concentración, en el que una parte del agua presente en el flujo (7) se extrae como flujo (9). De esta manera se obtiene un flujo (10) que contiene formiato de sodio y que es reconducido al paso b).

La figura 2 es una representación esquemática de un modo de realización del procedimiento acorde a la invención. El flujo (5b) es neutralizado, concentrado por evaporación y reconducido a una etapa de cristalización.

50 Individualmente, en el procedimiento representado en la figura 2 en general se procede de manera que se dispone un flujo (1) de ácido fórmico con una proporción de ácido fórmico de, al menos, 74 % en peso. El flujo (1) se reúne con dos flujos (5a) y (10) que contienen formiato de sodio y se obtiene un flujo (2). El flujo (2) es conducido a un paso de cristalización en donde se obtiene, eventualmente, incrementando la temperatura, la solución acuosa con una proporción molar de HCOOH : HCOONa de más de 1,5 : 1 y una proporción molar de HCOOH : H₂O de, al menos 1,1 : 1. La solución acuosa se lleva a cristalización, obteniendo la fase sólida y la lejía madre, por ejemplo,

mediante la evaporación y/o reducción de la temperatura. La fase sólida y la lejía madre se conducen, en forma de un flujo (3) a un paso de separación, en el que la fase sólida se separa de la lejía madre. Se excluye el flujo (4) que contiene diformiato de sodio. El flujo (5) que contiene la lejía madre se separa en dos flujos parciales (5a) y (5b). El flujo (5b) es reconducido como cantidad parcial (A) a la etapa de cristalización. El flujo (5b) se conduce como cantidad parcial (B) junto con un flujo (6) que contiene hidróxido de sodio y/o carbonato de sodio. De la mezcla que contiene formiato de sodio resultante tras la neutralización eventualmente se extrae una parte en forma de corriente (7a) y se la excluye. La parte restante se conduce como flujo (7) a un paso de concentración (evaporación), en el que una parte del agua presente en el flujo (7) se extrae como flujo (9). El flujo (10) que contiene formiato de sodio obtenido de esta manera se conduce a paso de cristalización al que también se conducen los flujos (1) y (5a).

La figura 3 es una representación esquemática de una variante de realización del procedimiento acorde a la invención. El flujo (5b) es neutralizado y evaporado. La proporción de agua del flujo resultante que contiene formiato de sodio (10) es reducida por separado a través de cristalización y separación de fases antes del retorno al (primer) paso de cristalización.

Individualmente, en el procedimiento representado en la figura 3 se procede de manera que se dispone un flujo (1) de ácido fórmico con una proporción de ácido fórmico de, al menos, 74 % en peso. El flujo (1) se reúne con dos flujos (5a) y (14) que contienen formiato de sodio y se obtiene un flujo (2). El flujo (2) es conducido a un primer paso de cristalización en donde se obtiene, eventualmente, incrementando la temperatura, la solución acuosa con una proporción molar de $\text{HCOOH} : \text{Na}[\text{HCOO}]$ de más de 1,5 : 1 y una proporción molar de $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}$ de, al menos 1,1 : 1. La solución acuosa se lleva a cristalización, obteniendo la fase sólida y la lejía madre, por ejemplo, mediante la evaporación y/o reducción de la temperatura. La fase sólida y la lejía madre se conducen, en forma de un flujo (3) a un primer paso de separación, en el que la fase sólida se separa de la lejía madre. Se excluye el flujo (4) que contiene diformiato de sodio. El flujo (5) que contiene la lejía madre se separa en dos flujos parciales (5a) y (5b). El flujo (5b) es reconducido como cantidad parcial (A) al primer paso b). El flujo (5b) se conduce como cantidad parcial (B) junto con un flujo (6) que contiene hidróxido de sodio y/o carbonato de sodio. De la mezcla que contiene formiato de sodio, obtenida tras la neutralización, eventualmente se extrae una parte (no mostrada). La mezcla es reunida con un flujo (13a) que contiene formiato de sodio, obteniendo de esa manera un flujo (8). El flujo (8) es conducido a un paso de concentración (evaporación), en el que una parte del agua presente en el flujo (8) se extrae como flujo (9). La proporción de agua del flujo resultante (10) que contiene formiato de sodio es reducida antes del retorno al paso b), a través de los siguientes pasos: El flujo (10) se reúne con un flujo (13b) que contiene formiato de sodio y se obtiene un flujo (11). El flujo (11) es conducido a un segundo paso de cristalización, en el que el se cristaliza el flujo (11) obteniendo una segunda fase sólida y una segunda lejía madre, por ejemplo, mediante evaporación o reducción de la temperatura. La segunda fase sólida y la segunda lejía madre se conducen, en forma de un flujo (12) a un segundo paso de separación, en el que la segunda fase sólida se separa de la segunda lejía madre. Aquí se obtiene un flujo (13) que contiene la segunda lejía madre y un flujo (14) que contiene el formiato de sodio. El flujo (14) que contiene diformiato de sodio se reconduce al primer paso de cristalización. El flujo (13) que contiene la lejía madre se separa en dos flujos parciales (13a) y (13b). El flujo parcial (13a) es reunido con un flujo (7) obteniendo de esa manera un flujo (8). El flujo (8) se conduce a un paso de concentración (evaporación). El flujo parcial (13b) es reunido con un flujo (10) obteniendo de esa manera un flujo (11). El flujo (11) se conduce a un segundo paso de concentración. En esta variante de procedimiento también es posible extraer parcialmente el flujo (13) y excluirlo (no mostrado).

La figura 4 es una representación esquemática de una variante del procedimiento acorde a la invención mostrado en la figura 3. También aquí se obtiene, en un segundo paso de separación, un flujo (13) que contiene la segunda lejía madre y un flujo (14) que contiene el formiato de sodio. El flujo (14) que contiene diformiato de sodio también se reconduce al primer paso de cristalización. El flujo (13) que contiene la lejía madre se reúne con un flujo (7) y se obtiene un flujo (8). El flujo (8) se conduce a un paso de concentración (evaporación). En esta variante de procedimiento también es posible extraer parcialmente el flujo (13) y excluirlo (no mostrado).

La figura 5 es una representación esquemática de otra variante del procedimiento acorde a la invención mostrado en la figura 3. También aquí se obtiene, en un segundo paso de separación, un flujo (13) que contiene la segunda lejía madre y un flujo (14) que contiene el formiato de sodio. El flujo (14) que contiene diformiato de sodio también se reconduce al primer paso de cristalización. El flujo (13) que contiene la lejía madre se reúne con un flujo (10) y se obtiene un flujo (11). El flujo (11) se conduce a un segundo paso de concentración. En esta variante de procedimiento también es posible extraer parcialmente el flujo (13) y excluirlo (no mostrado).

Los siguientes ejemplos sirven para detallar la invención y no se deben entender como limitación del mismo.

Ejemplos

I. Obtención de la preparación de diformiato de sodio sin retorno de la lejía madre (ejemplos de comparación)

Los ejemplos de comparación I.1 y I.2 se llevaron a cabo en un recipiente agitador de 1 l, equipado con un dispositivo de calefacción y refrigeración, así como un orificio de salida. Las relaciones molares de los componentes en la solución acuosa por cristalizar siempre corresponden a los valores por regular en el procedimiento acorde a la invención. Ejemplo de comparación

5 **I.1 (acorde a DE 102005017089.7)**

Se dispusieron 650 g de una solución acuosa de ácido fórmico al 94 % en peso y se calentaron a 55 °C sin dejar de mezclar. Durante toda la duración de la prueba se continúa el mezclado. Se disolvieron 350 g de formiato de sodio sólido (pureza > 97 %) en la solución de ácido fórmico y se obtuvo una solución transparente. Posteriormente, la solución se refrigeró lentamente. Tras aproximadamente 4 horas se alcanzó una temperatura de, aproximadamente, 12 °C, en la que se observa una repentina precipitación. La suspensión se calentó a, aproximadamente, 35 °C, hasta que sólo se pudo observar un ligero enturbiamiento. La suspensión se refrigeró durante un periodo de tiempo de, aproximadamente, 6 h a 20 °C y se eliminó del recipiente agitador. La lejía madre se separó de los cristales mediante una nutscha. El rendimiento de la preparación de diformiato de sodio húmeda fue de, aproximadamente, 125 g. Tras el secado en el armario al vacío a una temperatura de 35 °C se determinó la proporción restante de agua en el producto en, aproximadamente, 0,1 % en peso, en relación al peso total en seco de, aproximadamente, 122 g. La proporción de ácido fórmico en el producto seco se encuentra en 40,3 % en peso, en relación al peso total en seco.

Ejemplo de comparación I.2 (acorde a DE 102005017089.7)

Se dispusieron 650 g de una solución acuosa de ácido fórmico al 80 % en peso y se calentaron a 55 °C bajo agitación. Sin dejar de mezclar, se disolvieron 430 g de formiato de sodio sólido (pureza > 97 %) en la solución de ácido fórmico y se obtuvo una solución transparente. Posteriormente, la solución se refrigeró lentamente. Tras aproximadamente 5 horas se alcanzó una temperatura de, aproximadamente, 24 °C, en la que se observa una repentina precipitación. La suspensión se calentó bajo agitación a, aproximadamente, 35 °C, hasta que sólo se pudo observar un ligero enturbiamiento. La suspensión se refrigeró durante un periodo de tiempo de, aproximadamente, 6 h a 15 °C y se eliminó del recipiente agitador. La lejía madre se separó de los cristales mediante una nutscha. El rendimiento de la preparación de diformiato de sodio húmeda fue de, aproximadamente, 280 g. Tras el secado en el armario al vacío a una temperatura de 35 °C se determinó la proporción restante de agua en el producto en, aproximadamente, 0,15 % en peso, en relación al peso total en seco de, aproximadamente, 270 g. La proporción de ácido fórmico en el producto seco se encuentra en 40,1 % en peso, en relación al peso total en seco.

30 **Ejemplo de comparación I.3 (análogo al ejemplo 2 de la memoria DE 424017)**

Las relaciones molares de los componentes en la solución acuosa por cristalizar siempre corresponden a los valores por regular en el procedimiento acorde a la invención.

476 g de una solución acuosa al 80 % en peso de solución de ácido fórmico. Se agregaron 524 g de formiato de sodio sólido sin dejar de agitar. Para la disolución completa se calentó a una temperatura de 120 °C. Posteriormente, la solución se refrigeró lentamente. A partir de los 112 °C se inicia la cristalización. Se continuó refrigerando a una tasa de, aproximadamente 0,7 K/min hasta los 25 °C. La suspensión se dejó reposar 24 h con un mezclado ligero. Luego se separaron los cristales obtenidos de la lejía madre. El rendimiento de producto húmedo se halló en, aproximadamente, 370 g. La proporción de ácido fórmico se halló en, aproximadamente 21,8 % en peso, en relación al peso total del producto húmedo.

40 **II. Obtención de la preparación de diformiato de sodio con retorno de la lejía madre**

Ejemplo de comparación II.1 (conducción del flujo análoga a la memoria EP 0 824 511 B1)

Nos remitimos a la figura 1 adjunta, en la cual podemos observar una representación esquemática de una variante de procedimiento de la memoria EP 0 824 511 B1, en la cual la lejía madre es reconducida al paso de cristalización tras la neutralización completa. La figura 1 corresponde esencialmente a la figura 2 de la memoria EP 0 824 511 B1, sin embargo, esta última no muestra el flujo (7a) excluido.

En las siguientes tablas 1 a y 1 b se indica, a modo de ejemplo, un balance de los flujos de sustancia, determinado tomando como base las indicaciones de la memoria EP 0 824 511 B1 acerca de la conducción de flujos acorde a la figura 2 de la memoria EP 0 824 511 B1. En este caso, se conduce, como flujo (1), una solución de ácido fórmico al 85 % en peso y, como flujo (6) una sosa cáustica acuosa al 50 % en peso, como flujo (10) se reconduce una solución de formiato de sodio al 80 % en peso al paso de cristalización (cristalización).

Sin embargo, en este contexto debemos mencionar expresamente que de la memoria EP 0 824 511 B1 no se pueden tomar otras indicaciones concretas de los flujos de sustancia a regular. La relación molar de ácido fórmico y

formiato de sodio en el flujo (2) a cristalizar representada aquí en los ejemplos II.1 y II.2 no corresponde a las relaciones molares indicadas como preferidas en la memoria EP 0 824 511 B1, sino que se regularon para el rango a respetar, correspondientemente al procedimiento acorde a la invención, ya que de sólo esta manera se asegura que el flujo (4) obtenido realmente contenga diformiato de sodio en una forma lo más pura posible.

5

Tabla 1a

		1	2	3	4	5	6	7	7a	9	10
t/h	NaFo*AS (s)			1	1						
	NaFo		1,41	0,81	0,03	0,78		1,38	1,56		1,38
	AS	1,86	1,92	1,52	0,06	1,46					
	H ₂ O	0,33	0,67	0,67	0,02	0,65	1,27	1,17	1,32	0,82	0,34
	NaOH	1,27									
	Total	2,19	4,00	4,00	1,11	2,89	2,54	2,54	2,88		1,72
Solución % en peso	NaFo		35,17	27,01		27,01		54,14	54,14		80,00
	AS	85,00	48,00	50,55		50,55					
	H ₂ O	15,00	16,83	22,44		22,44	50,00	45,86	45,86		20,00
	NaOH	50,00									

Tabla 1b

		1	2	3	4	5	6	7	7a	9	10
kmol/h	NaFo*AS (s)			1	1						
	NaFo		2,36	1,36	0,05	1,31		2,31	2,62		2,31
	AS	4,62	4,76	3,76	0,14	3,62					
	H ₂ O	2,08	4,26	4,26	0,16	4,10	8,04	7,38	8,38	5,21	2,18
	NaOH	3,62									
	Total	6,70	11,38	10,38	1,35	9,03	11,66	9,69	10,99	5,21	4,49
Solución % en mol	NaFo		20,73	14,48	14,48	14,48		23,81	23,81		51,43
	AS	68,92	41,81	40,07	40,07	40,07					
	H ₂ O	31,08	37,46	45,45	45,45	45,45	68,97	76,19	76,19	100,0	48,57
	NaOH	31,03									

En las tablas 1a y 1 b NaFo*AS (s) representa diformiato de sodio sólido, NaFo es formiato de sodio, AS es ácido fórmico, H₂O es agua, NaOH es hidróxido de sodio; las cifras 1 a 10 en la primera fila de cada tabla indican el número del flujo en la figura 1; solución % en peso indica las partes en peso de los componentes en la parte líquida respectiva del flujo (es decir, sin partes de sustancia sólida), solución % en mol indica las proporciones molares correspondientes.

El cálculo del balance anterior indica que las proporciones en peso utilizadas de los componentes en los flujos (1) y (10) sólo pueden ser reguladas si una parte considerable, a saber, no más del 50 % en peso, de la solución de formiato de sodio obtenida en el paso de neutralización es excluida como flujo (7a). Además, al reunir los flujos (1) y (10) se obtiene un flujo (2), que presenta una proporción de agua de más de 16 % en peso y, con ello, posee una temperatura de cristalización de de menos de 20 °C.

Ejemplo de comparación II.2 (análogo a la memoria EP 0 824 511 B1)

Para el ejemplo de comparación II.2 también se remite a la figura 1. Se conduce, como flujo (1), una solución de ácido fórmico al 94 % en peso y, como flujo (6), una sosa cáustica acuosa al 50 % en peso, como flujo (10) se reconduce una solución de formiato de sodio al 80 % en peso al paso de cristalización (cristalización). Por lo demás se procede correspondientemente al ejemplo de comparación II.1. Las siguientes tablas 2a y 2b reflejan el balance calculado de los flujos de sustancia.

Tabla 2a

		1	2	3	4	5	6	7	7a	9	10
t/h	NaFo*AS (s)			1	1						
	NaFo		1,31	0,72	0,03	0,68		1,28	1,09		1,28
	AS	1,54	1,60	1,20	0,06	1,14					
	H ₂ O	0,10	0,42	0,42	0,02	0,40	0,99	0,99	0,84	0,67	0,32
	NaOH						0,99				
	Total	1,64	3,33	3,33	1,11	2,22	1,98	2,27	1,93		1,60
Solución % en peso	NaFo		39,44	30,78		30,78		56,34	56,34		80,00
	AS	94,00	48,00	51,28		51,28					
	H ₂ O	6,00	12,56	17,94		17,94	50,00	43,66	43,66		20,00
	NaOH						50,00				

20

25

Tabla 2b

		1	2	3	4	5	6	7	7a	9	10
kmol/h	NaFo*AS (s)			1	1						
	NaFo		2,20	1,20	0,06	1,15		2,15	1,82		2,15
	AS	3,82	3,96	2,96	0,14	2,82					
	H ₂ O	0,62	2,65	2,65	0,13	2,52	6,27	6,28	5,34	4,26	2,03
	NaOH						2,82				
	Total	4,45	8,82	7,82	1,32	6,50	9,10	8,43	7,16	4,26	4,17
Solución % en mol	NaFo		24,99	17,65	17,65	17,65		25,46	25,46		51,43
	AS	85,98	44,95	43,47	43,47	43,47					
	H ₂ O	14,02	30,06	38,87	38,87	38,87	68,97	74,54	74,54	100,0	48,57
	NaOH						31,03				

5 El cálculo del balance anterior indica que las proporciones en peso utilizadas de los componentes en los flujos (1) y (10) sólo pueden ser reguladas si una parte considerable, a saber, aproximadamente 46 % en peso, de la solución de formiato de sodio obtenida en el paso de neutralización es excluida como flujo (7a).

Ejemplo II.1

10 Nos remitimos a la figura 2 adjunta, en la cual podemos observar una representación esquemática de una variante de procedimiento acorde a la invención, en la cual la lejía madre se divide en dos flujos parciales (5a) y (5b). El flujo (5a) se reconduce directamente al paso de cristalización, el flujo (5b) sólo tras la neutralización completa con el flujo (6).

15 Las siguientes tablas 3a y 3b reflejan el balance calculado de los flujos de sustancia. Se conduce, como flujo (1), una solución de ácido fórmico al 94 % en peso y, como flujo (6), una sosa cáustica acuosa al 50 % en peso. La división del flujo (5) en los flujos parciales (5a) y (5b) se selecciona de modo que la relación en peso del flujo (5a) y flujo (5b) sea de 2,4 : 1 y la relación molar del ácido fórmico en el flujo (5b) respecto de la cantidad total de diformiato de sodio y formiato de sodio en el flujo (4) es, en lo posible, de 1 : 1. En este caso, se reconduce, como flujo (10), una solución o suspensión al 85 % en peso de formiato de sodio al paso de cristalización (cristalización).

Tabla 3a

		1	2	3	4	5	5a	5b	6	7	7a	9	10
	NaFo*AS (s)			1,00	1,00								
t/h	NaFo		1,42	0,83	0,03	0,80	0,56	0,23		0,86			0,86
	AS	0,88	1,92	1,52	0,06	1,46	1,04	0,42					
	H ₂ O	0,06	0,66	0,66	0,02	0,63	0,45	0,18	0,37	0,72		0,57	0,15
	NaOH								0,37				
	Total	0,94	4,00	4,00	1,11	2,89	2,05	0,84	0,74	1,58	0,00	0,57	1,01
Solución % en peso	NaFo		35,59	27,57	27,57	27,57	27,57	27,57		54,44			85,00
	AS	94,00	48,00	50,55	50,55	50,55	50,55	50,55					
	H ₂ O	6,00	16,41	21,88	21,88	21,88	21,88	21,88	50,00	45,56		100,0	15,00
	NaOH								50,00				

Tabla 3b

		1	2	3	4	5	5a	5b	6	7	7a	9	10
	NaFo*AS (s)			1	1								
kmol/h	NaFo		2,39	1,39	0,05	1,33	0,95	0,39		1,44			1,44
	AS	2,19	4,76	3,76	0,14	3,62	2,57	1,05					
	H ₂ O	0,36	4,15	4,15	0,15	4,00	2,84	1,16	2,34	4,55		3,59	0,96
	NaOH								1,05				
	Total	2,55	11,30	10,30	1,34	8,95	6,35	2,60	3,39	5,99	0,00	3,59	2,40
Solución % en mol	NaFo		21,12	14,91	14,91	14,91	14,91	14,91		24,03			60,00
	AS	85,98	42,10	40,40	40,40	40,40	40,40	40,40					
	H ₂ O	14,02	36,78	44,69	44,69	44,69	44,69	44,69	68,97	75,97		100,0	40,00
	NaOH								31,03				

- 5 El cálculo del balance anterior demuestra que la división utilizada del flujo (5) en los flujos (5a) y (5b) provoca que en el paso de neutralización no se obtenga formiato de sodio excedente, de modo que se puede prescindir de una eventual exclusión mediante el flujo (7a).

Ejemplo II.2

5 Nos remitimos a la figura 3 adjunta, en la cual podemos observar una representación esquemática de una variante de procedimiento acorde a la invención, en la cual la lejía madre se divide en dos flujos parciales (5a) y (5b). El flujo (5a) es reconducido directamente al (primer) paso de cristalización. El flujo (5b) es neutralizado completamente con el flujo (6) y evaporado. El flujo (10) resultante, que contiene formiato de sodio, es sometido a la paso de cristalización (en el segundo paso de cristalización); la fase líquida obtenida se conduce como flujo (13) junto con el flujo (7) al paso de evaporación, la fase sólida, que contiene formiato de sodio es conducida como flujo (14) junto con los flujos (1) y (5a) al (primer) paso de cristalización.

10 Las siguientes tablas 4a y 4b reflejan el balance calculado de los flujos de sustancia. Se conduce, como flujo (1), una solución de ácido fórmico al 94 % en peso y, como flujo (6), una sosa cáustica acuosa al 50 % en peso. La división del flujo (5) en los flujos parciales (5a) y (5b) se selecciona de modo que la relación en peso del flujo (5a) y flujo (5b) sea de 2 : 1 y la relación molar del ácido fórmico en el flujo (5b) respecto de la cantidad total de diformiato de sodio y formiato de sodio en el flujo (4) es, en lo posible, de 1 : 1. En este caso, el formiato de sodio es reconducido en forma de corriente (14), esencialmente, como sustancia sólida con una proporción reducida de humedad restante al
15 (primer) paso de cristalización.

El cálculo del balance anterior demuestra que la división utilizada del flujo (5) en los flujos (5a) y (5b) provoca que en el paso de neutralización no se obtenga formiato de sodio excedente, de modo que se puede prescindir de una eventual exclusión. Además, la proporción de agua del flujo (14) que contiene formiato de sodio, reconducido al primer paso de cristalización en este caso se puede regular en un valor muy reducido.

20

Tabla 4a

	1	2	3	4	5	5a	5b	6	7	8	9	10	11	12	13	13a	13b	14	
NaFo*AS (s)			1,00	1,00															
NaFo (s)														0,80				0,80	
NaFo	0,89	1,29	0,69	0,03	0,66	0,44	0,22		0,84	2,39		2,39	2,39	1,59	1,54	1,54			0,04
AS	0,06	1,77	1,36	0,06	1,30	0,87	0,43												
H2O		0,28	0,28	0,01	0,27	0,18	0,09		0,37	0,62	2,04	0,58	1,46	1,46	1,42	1,42			0,04
NaOH							0,37												
Total	0,95	3,33	3,33	1,11	2,22	1,49	0,73	0,74	1,47	4,43	0,58	3,85	3,85	3,85	2,96	2,96	0,00	0,89	
NaFo		38,59	29,55	29,55	29,55	29,55	29,55		57,50			62,00	62,00		50,60	50,60		50,60	
AS	94,00	53,00	58,43	58,43	58,43	58,43	58,43												
H2O	6,00	8,41	12,02	12,02	12,02	12,02	12,02	50,00	42,50			38,00	38,00		49,40	49,40		49,40	
NaOH								50,00											

Tabla 4b

	1	2	3	4	5	5a	5b	6	7	8	9	10	11	12	13	13a	13b	14	
NaFo*AS (s)			1,00	1,00															
NaFo (s)														1,34				1,34	
NaFo	2,22	2,15	1,15	0,06	1,10	0,74	0,36		1,42	4,00		4,00	4,00	2,66	2,59	2,59			0,08
AS	0,36	4,38	3,38	0,16	3,21	2,18	1,06												
H2O		1,77	1,77	0,08	1,69	1,14	0,55		2,34	3,95	12,94	3,68	9,27	9,27	8,99	8,99			0,28
NaOH							1,06												
Gesamt	2,58	8,30	7,30	1,30	6,00	4,03	1,97	3,40	5,37	16,94	3,68	13,27	13,27	13,27	11,57	11,57	0,00	1,69	
NaFo		25,95	18,32	18,32	18,32	18,32	18,32		26,37	23,62		30,16	30,16	22,31	22,34	22,34		21,33	
AS	85,98	52,68	53,53	53,53	53,53	53,53	53,53												
H2O	14,02	21,37	28,15	28,15	28,15	28,15	28,15	68,97	73,63	76,38	100,00	69,84	69,84	77,69	77,66	77,66		78,67	
NaOH								31,03											

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de una preparación sólida de diformiato de sodio, con una proporción de ácido fórmico de, al menos, 35 % en peso en relación al peso total de la preparación de diformiato de sodio, en donde, a una temperatura elevada y a partir de diformiato de sodio y, al menos, 74 % en peso de ácido fórmico, se obtiene una solución acuosa con una proporción molar de HCOOH : HCOONa de más de 1,5 : 1 y una proporción molar de HCOOH : H₂O de, al menos 1,1 : 1, se lleva a cristalizar la solución acuosa y se separa la fase sólida de la lejía madre, en donde
- (i) se utiliza una cantidad parcial (A) de la lejía madre durante la fabricación de la solución acuosa y
- 10 (ii) se mezcla una cantidad parcial (B) de la lejía madre con una base que contiene sodio, y la mezcla resultante, que contiene formiato de sodio, también se utiliza en la fabricación de la solución acuosa, eventualmente tras excluir una parte de la misma y, eventualmente, tras su concentración;
- y en donde la suma de las cantidades parciales (A) y (B) de la lejía madre completan el 100% en peso.
2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, en donde la fabricación de la solución acuosa se lleva a cabo a una temperatura de no más de 100 °C.
- 15 3. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la relación en peso de la cantidad parcial (A) respecto de la cantidad parcial (B) de la lejía madre se encuentra en el área de 20:1 a 1:10.
4. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en donde la proporción de la cantidad parcial (A) respecto de la cantidad parcial (B) de la lejía madre se regula de modo que la relación molar de HCOOH en la cantidad parcial (B) de la lejía madre respecto de la cantidad total del diformiato de sodio presente en la fase sólida obtenida y el formiato de sodio, eventualmente presente, es de cómo máximo 1,2 : 1, antes de un secado posterior de la fase sólida. .
- 20 5. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en donde la base que contiene sodio, del paso (ii) se selecciona entre hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de hidrógeno de sodio, alcanolatos de sodio-C₁-C₆ y sus mezclas.
- 25 6. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en donde en el paso (ii) se neutraliza prácticamente por completo la cantidad parcial (B) de la lejía madre.
7. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en donde en el paso (ii) se extrae, como máximo, 20 % en peso de la mezcla que contiene formiato de sodio, en relación al peso total de la mezcla que contiene formiato de sodio.
- 30 8. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en donde se extrae y exclusa una parte de la mezcla que contiene formiato de sodio obtenida en el paso (ii),
- en donde la cantidad de formiato de sodio contenida en la parte restante de la mezcla, junto con la cantidad de formiato de sodio contenida en la cantidad parcial (A) de la lejía madre conforman la cantidad total de formiato de sodio utilizada para la fabricación de la solución acuosa.
- 35 9. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en donde se reduce la proporción de agua de la mezcla que contiene formiato de sodio del paso (ii) antes de su utilización en la fabricación de la solución acuosa hasta un máximo de 20 % en peso, en relación al peso total de la mezcla.
10. Procedimiento acorde a la reivindicación 9, en donde la proporción de agua se reduce mediante un paso de evaporación o mediante un segundo paso de cristalización, en el cual se obtiene una segunda fase sólida y una segunda lejía madre, y un segundo paso de concentración, en el cual se separa la segunda fase sólida de una segunda lejía madre.
- 40 11. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual
- a) se presenta un flujo (1) de ácido fórmico con una proporción de ácido fórmico de, al menos, 74 % en peso;
- 45 b) el flujo (1) del paso a) se conduce, junto con dos flujos que contienen el formiato de sodio (5a) y (10), a un paso de cristalización, en donde se obtiene, eventualmente, mediante incremento de temperatura, la solución acuosa que

presenta una proporción molar de $\text{HCOOH} : \text{Na}[\text{HCOO}]$ de más de 1,5 : 1 y una proporción molar de $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}$ de, al menos, 1,1 : 1. ;

c) en un paso de cristalización, la solución acuosa del paso b) se lleva a la cristalización, obteniendo de ese modo un flujo (3) que contiene la fase sólida y la lejía madre;

5 d) el flujo (3) del paso c) se conduce a un paso de separación en el cual se separa la fase sólida de la lejía madre, en donde se obtiene un flujo (4) que contiene el diformiato de sodio y un flujo (5) que contiene la lejía madre;

e) el flujo (5) del paso d) se separa en dos flujos parciales (5a) y (5b);

f) se reconduce el flujo (5a) del paso e) al paso b), como cantidad parcial (A);

10 g) el flujo (5b) del paso e) se conduce a un paso de neutralización, como cantidad parcial (B), junto con un flujo (6) que contiene una base con sodio, en donde se obtiene la mezcla que contiene formiato de sodio; y

h) la mezcla que contiene formiato de sodio, del paso g), se conduce, eventualmente, tras la extracción de una parte de la misma, en forma de flujo (7a), como flujo (7) a un paso de concentración, en el cual una parte del agua presente en el flujo (7) se extrae como flujo (9), asimismo, se obtiene el flujo (10) que contiene formiato de sodio, que se reconduce al paso b).

15 **12.** Procedimiento acorde a la reivindicación 11, en donde, en el paso d), el flujo (5) contiene, esencialmente, ácido fórmico en el rango de 35 a 80 % en peso, formiato de sodio en el rango de 20 a 45 % en peso y agua en el rango de 0 a 30 % en peso, respectivamente, en relación al peso total del flujo (5).

20 **13.** Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 11 o 12, en donde en el paso g) se utiliza como flujo (6) sosa cáustica con una proporción de NaOH en el rango de 10 a 60 % en peso, en relación al peso total de la sosa cáustica acuosa.

14. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 11 a 13, en donde, en el flujo (10) del paso h), contiene, esencialmente, formiato de sodio en el rango de 50 a 100 % en peso, y agua en el rango de 0 a 50 % en peso, respectivamente, en relación al peso total del flujo (10).

25 **15.** Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 11 a 14, en el cual se realizan adicionalmente los siguientes pasos:

k) antes del retorno al paso b), el flujo (10) que contiene formiato de sodio, del paso h) se conduce a un segundo paso de cristalización en el que se lo cristaliza, obteniéndose una segunda fase sólida y una segunda lejía madre;

l) la segunda fase sólida y la segunda lejía madre obtenidas en el paso k) se conducen, en forma de un flujo (12) a un paso de separación, en el que la segunda fase sólida se separa de la segunda lejía madre,

30 en donde se obtiene un flujo (13) que contiene la segunda lejía madre y un flujo (14) que contiene el formiato de sodio;

m) el flujo (14) que contiene el formiato de sodio, del paso l), se reconduce al paso b) y allí se utiliza como flujo (10); y

n) el flujo (13) que contiene la lejía madre, del paso l),

35 n1) se reconduce al paso h) y en él se conduce, junto con el flujo (7), al paso de concentración del paso h);

n2) se reconduce al paso k) y en él se conduce, junto con el flujo (10), al segundo paso de cristalización;

n3) se divide en los flujos parciales (13a) y (13b), el flujo parcial (13a) se reconduce al paso h) y allí se conduce, junto con el flujo (7) al paso de concentración del paso h) y el flujo parcial (13b) se reconduce al paso k) y allí se conduce, junto con el flujo (10) al segundo paso de cristalización; y/o

40 n4) se extrae parcialmente y se exclusa.

16. Procedimiento acorde a la reivindicación 15, en donde en el flujo (13) que contiene la lejía madre, del paso l), contiene, esencialmente, agua en el rango de 20 a 50 % en peso y formiato de sodio en el rango de 50 a 80 % en peso, respectivamente, en relación al peso total del flujo (13).

17. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 15 o 16, en donde en el paso n4) se extrae y se exclusa, como máximo, 30 % en peso del flujo (13) en relación al peso total del flujo (13).

5 **18.** Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 15 a 17, en donde el flujo (13) que contiene la lejía madre del paso l) se reconduce, acorde al paso n1), al paso h) y en él se reconduce. junto con el flujo (7), al paso de concentración.

19. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 15 a 18, en donde, en el flujo (14) que contiene formiato de sodio, del paso h), contiene, esencialmente, formiato de sodio en el rango de 75 a 100 % en peso, y agua en el rango de 0 a 25 % en peso, respectivamente, en relación al peso total del flujo (14).

10 **20.** Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en donde la preparación sólida de diformiato de sodio presenta una proporción de ácido fórmico en el rango de 38 a 41 % en peso en relación al peso total de la preparación de diformiato de sodio.

21. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en donde la preparación sólida de diformiato de sodio presenta una proporción de agua de no más de 0,5 % en peso en relación al peso total de la preparación.

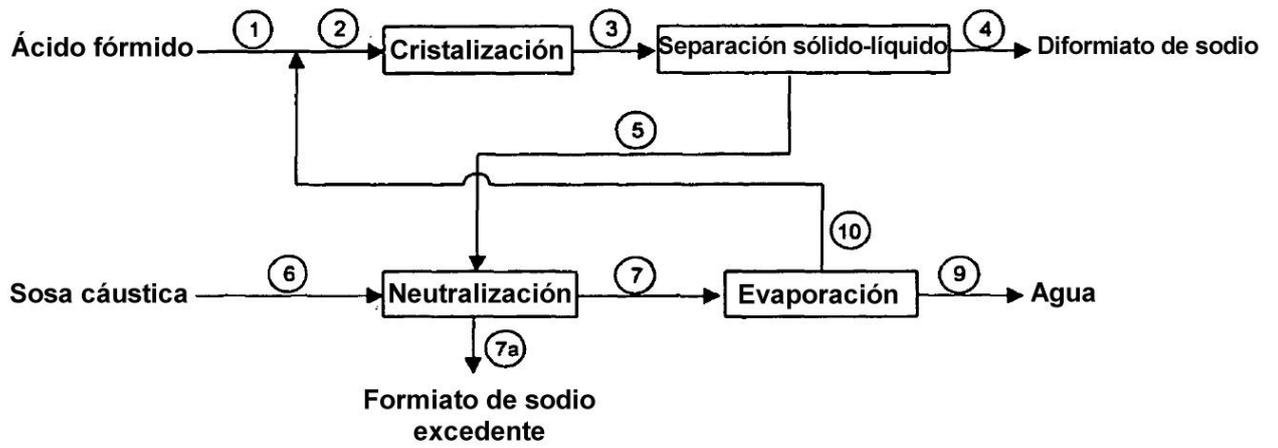


Figura 1 (no acorde a la invención)

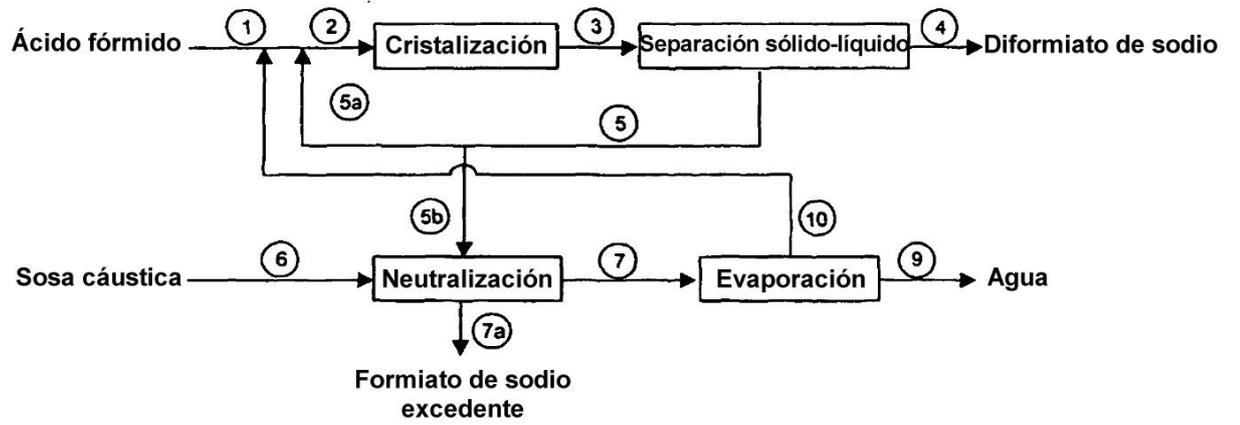


Figura 2

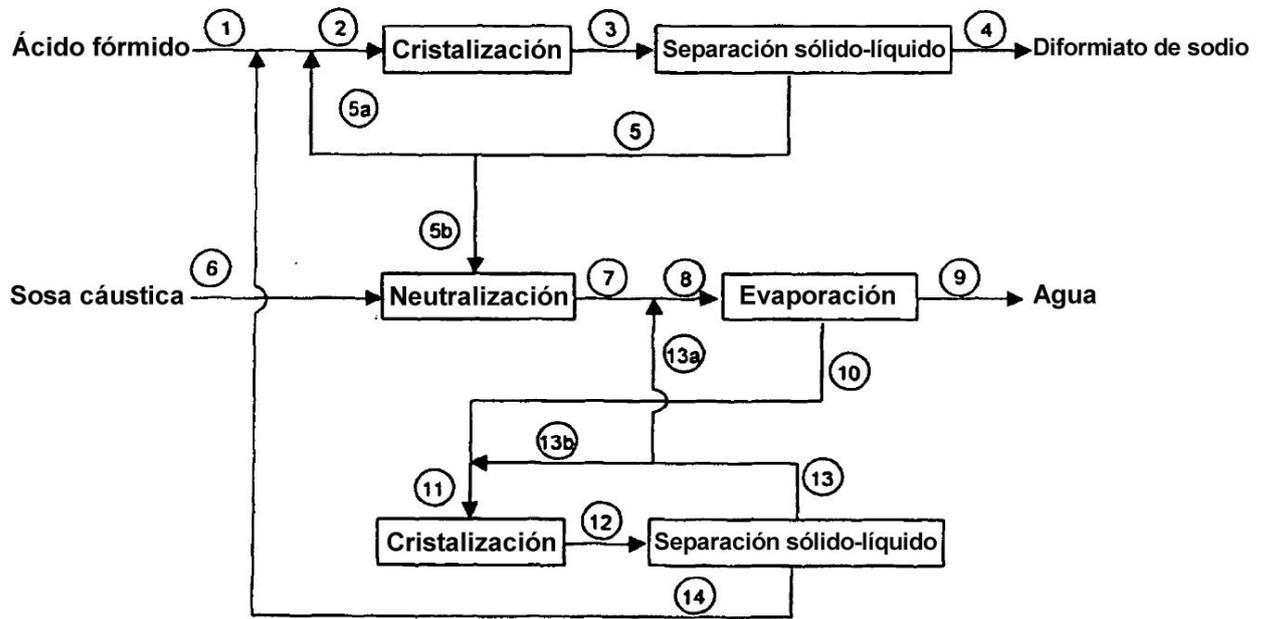


Figura 3

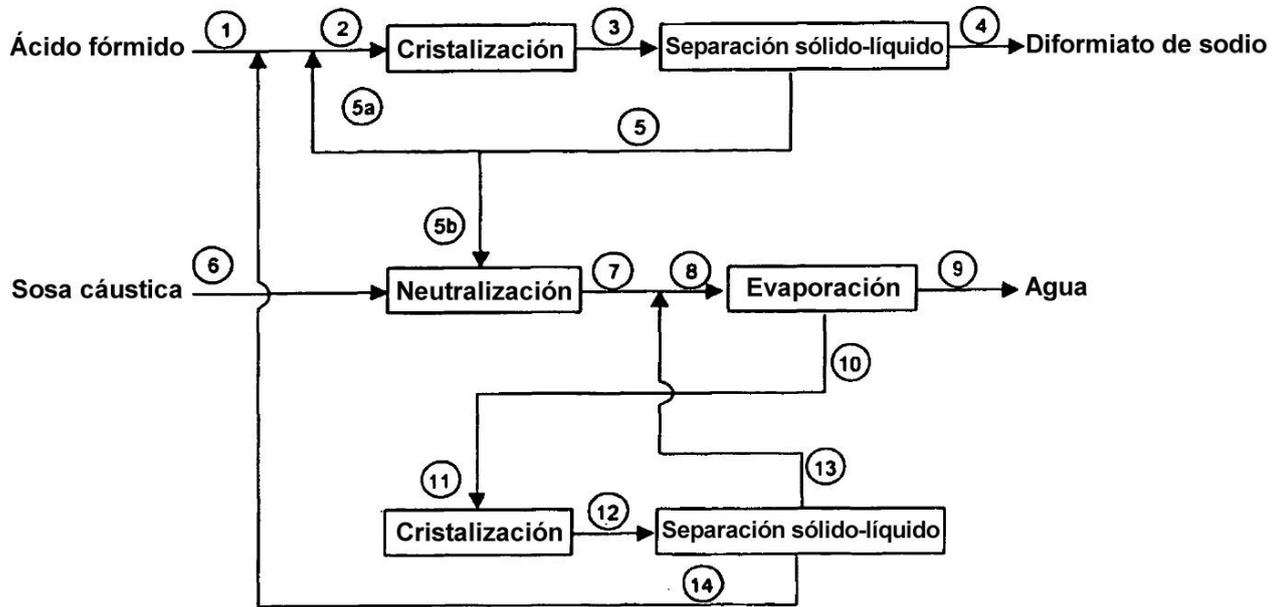


Figura 4

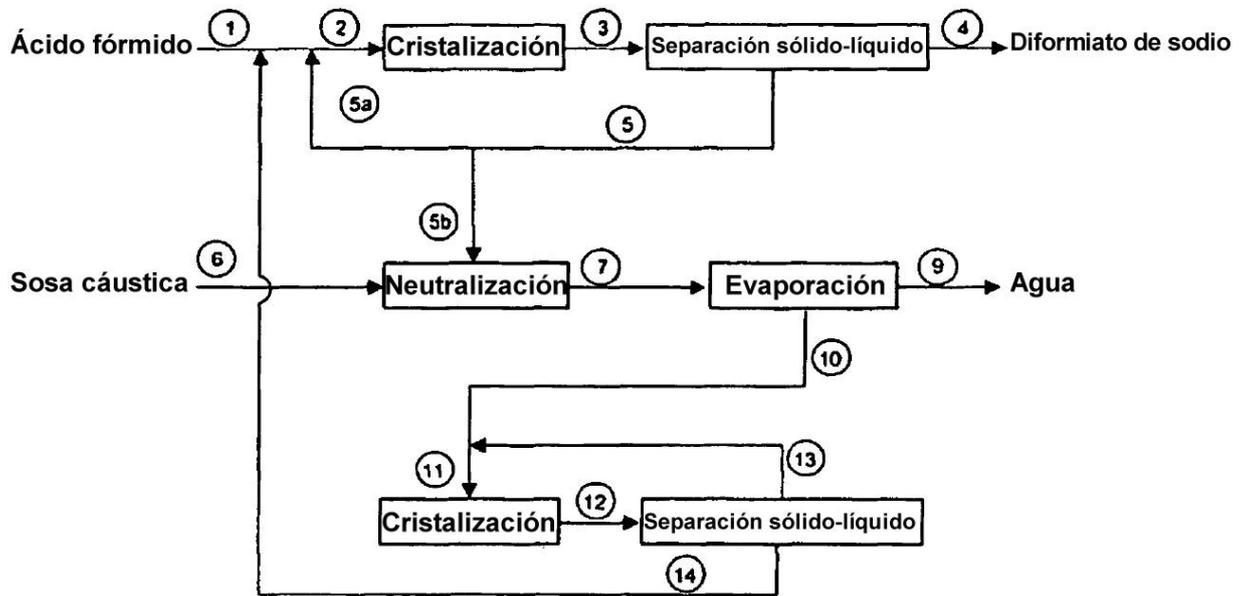


Figura 5